Über
complexe Kobaltammoniake.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

Franz Salzer

aus Wien.

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A. Werner.

DRESDEN.

Lehmannsche Buchdruckerei.

1901.

Über
complexe Kobaltammoniake.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

Franz Salzer

aus Wien.

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A. Werner.

ACAD. LAND BAT. KARL

DRESDEN.

Lehmannsche Buchdruckerei.

1901.

Meinen Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität in Zürich ausgeführt.

Es sei mir gegönnt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. **A. Werner**

für die freundliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0113

Theoretischer Teil.

Charakteristik des Kobalts in seinen verschiedenen Wertigkeits-Stufen.

Im periodischen System nimmt Kobalt die Mittelstellung zwischen Eisen und Nickel ein, die in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich zum Ausdruck kommt. Gemäss der geringen Atomgewichts-Differenz zwischen Kobalt und Nickel besteht eine ausserordentliche Ähnlichkeit in den einfachen Verbindungsformen dieser Metalle. An Eisen schliesst es sich hauptsächlich in seinen Doppelsalzen und solchen Verbindungen an, in welchen es als Centrum-Atom eines zusammengesetzten Jons auftritt. Die Analogie mit Rhodium und Iridium ist auch in genügendem Maasse vorhanden, um ihre Stellung in der Untergruppe des Kobalts zu rechtfertigen. In seinen Wertigkeitsstufen bildet Kobalt einen allmählichen Übergang vom Eisen, das in 2-, 3- und 6-wertiger Form Verbindungen bildet, zum Nickel, das uns bloss als 2- und 3-wertiges Element entgegentritt. Kobalt ist als 2-, 3- und 4-wertiges Element zur Bildung beständiger Verbindungen befähigt. In seiner zweiwertigen Form bildet es einfache Salze und Kobaltiake.

Das Oxydul ist stark basisch und daher zur Salzbildung mit allen Säuren befähigt. Diese Verbindungen haben nichts

besonders Charakteristisches und zeigen etwa dasselbe Verhalten, wie die entsprechenden Salze des Eisens und Nickels. Sulfat, Nitrat, Chlorat u. s. w. sind löslich, während das Phosphat, Carbonat, Oxalat u. s. w. schwer löslich oder unlöslich sind. Auffallend ist die Färbung der festen Verbindungen, sowie diejenige ihrer verdünnten und conc. Lösungen. Die verdünnten Lösungen, sowie die krystallwasserhaltigen Salze sind hellrot gefärbt, während die conc. Lösungen und die entwässerten Salze blaue Farbe zeigen. Auch durch Erwärmen einer roten Lösung kann ein Farbenumschlag in blau eintreten. Die bei vielen anderen Salzen auftretende Eigenschaft mit 6 H_2O Mol., resp. die des Sulfats mit 7 H_2O zu krystallisieren, kehrt bei Kobalt mit grösster Regelmässigkeit wieder und bildet daher nichts Charakteristisches.

Von den Metallammoniaken sind nach den bisherigen Untersuchungen nur die Äthylendiamin-, die Phenanthrolin- und Dipyridylverbindungen beständig. Was die Ammoniakverbindungen selbst betrifft, so verhält sich Kobalt ähnlich wie Chrom. Durch die Bildung des zusammengesetzten Jons wird der elektro-positive Charakter des Centralatoms und dessen Tendenz, in eine höhere Wertigkeit überzugehen, so gesteigert, dass sich die zweiwertigen Kobaltammoniakverbindungen bereits an der Luft oxydieren. Dieselbe Unbeständigkeit zeigt auch das Kobalto-Kalium-Cyanid, das sich beim Erhitzen der Lösung in das entsprechende Kobaltisalz verwandelt. In der Kälte kann es als ein dem Ferrocyankalium ähnliches Salz ausgeschieden werden.

Die grössere Beständigkeit der Verbindungen mit organisch substituierten Ammoniaken wird auch bei andern Elementen, z. B. beim Eisen beobachtet, und scheint seinen Grund in der für diese Basen charakteristischen Atomgruppierung $\begin{matrix} C—N \\ | \quad | \\ C—N \end{matrix}$ zu haben.

In seiner dritten Wertigkeitsstufe zeigen die Kobaltverbindungen einen charakteristischen Unterschied von den Verbindungen des zweiwertigen Kobalt. Das Kobaltoxyd ist bedeutend weniger basisch als das Oxydul und daher zur Bildung von Salzen weniger befähigt. Dieselben zersetzen sich grösstenteils schon in Lösung. Von grösserer Beständigkeit ist nur das Acetat, das Oxalat und das Sulfat, von welch letzterem auch ein Alaun bekannt ist. Auch Sulfite wurden dargestellt, die jedoch in ihrer Eigenschaft, nur als Doppelsalze mit Alkalisulfiten einigermassen beständig zu sein, andererseits dadurch, dass eine wenn auch sehr zersetzliche Verbindung $Co_2(SO_3)_6H_6$ isoliert wurde, dem Kobaltkaliumnitrit und dem Kobaltkaliumcyanid, auf die ich weiter unten zu sprechen komme werde, an die Seite zu stellen wären. Das Oxyd Co_2O_3 geht schon bei Rotgluthitze in das Oxyduloxyd Co_3O_4 über, in welcher Beziehung es Analogie mit Mangan und Eisen zeigt. Bei noch höherer Temperatur bildet sich das Oxydul Co O. Durch diese Eigenschaft, sowie durch seine Fähigkeit, Salzsäure zu Chlor zu oxydieren, bildet es einen Übergang zu den Superoxyden.

Äusserst zahlreich sind die Metallammoniakverbindungen des 3-wertigen Kobalt. Wenn die Verbindungsfähigkeit mit Ammoniak auch bei verschiedenen anderen Metallen beobachtet wird, und speziell die 8. Gruppe in dieser Beziehung hervortritt, so ist für Kobalt die Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit charakteristisch, wie sie bei keinem andern Element wieder zu finden ist. Als Typus kann man das Hexamminsalz $Co(NH_3)_6X_3$ hinstellen, von dem sich entweder durch Eintritt negativer Radikale in den Kern, oder durch Ersatz von Ammoniak durch andere Moleküle alle übrigen Kobaltiake ableiten lassen. Auch das Kobaltkaliumnitrit, welches in der chemischen Analyse zur Trennung des Kobalts vom Nickel

von Wichtigkeit ist, sowie die verschiedenen Kobalticyanverbindungen können in diese Klasse eingereiht werden. Die Cyanverbindungen des 3-wertigen Kobalt sind denjenigen des Eisens äusserst ähnlich und stehen ihnen auch an Beständigkeit nicht nach.

Ausser in den einfachen Kobaltiaken tritt uns das 3-wertige Kobalt auch in solchen Kobaltammoniakverbindungen entgegen, welche mehr als ein Kobaltatom im Molekül enthalten. Solche Verbindungen, welche man als »complexe« bezeichnet, erregen bei Kobalt hauptsächlich dadurch grosses Interesse, weil es in diesen auch als 4-wertiges Element aufzutreten imstande ist. Da sich der experimentelle Teil meiner Arbeit ausschliesslich mit diesen Verbindungen beschäftigt, will ich dieselben eingehend behandeln.

Bisher waren nur wenige Verbindungen des 4-wertigen Kobalts bekannt. Es sind die »Anhydrooxykobaltiake«, die »Ozoimidooctamin«- und die »Ozoimidohexammindikobaltverbindungen«, sowie die von Rücker dargestellten »Diozotriimido-dodekammintetrakobaltverbindungen«. An diese sind noch anzuschliessen die von den Ozoverbindungen abgeleiteten Imidoverbindungen mit einem Säurereste im Kerne.

Die Konstitutionsformeln dieser Verbindungen, mit deren Erforschung sich hauptsächlich Werner befasste, konnten teilweise aufrecht erhalten werden; teilweise mussten sie durch die neu hinzugekommenen Thatsachen eine Änderung erfahren.

Für das **Anhydrooxykobaltiak** wurde von Werner und Mylius[1]) die Formel

$$\begin{matrix} & \diagup\, Co(NH_3)_5 X_2 \\ O_2 & \\ & \diagdown\, Co(NH_3)_5 X_3 \end{matrix}$$

aufgestellt. Dem **Oxykobaltiak**, das ich wegen des nahen Zusammenhangs mit dem Anhydrooxykobaltiak auch an dieser

[1]) Z. f. anorg. Chemie Bd. XVI, 245.

Stelle anführen will, obwohl es nur 3-wertige Kobaltatome im Molekül enthält, kommt nach den Untersuchungen derselben Forscher die Formel

$$\begin{matrix} & \diagup Co(NH_3)_5 X_2 \\ O_2 & \\ & \diagdown Co(NH_3)_5 X_2 \end{matrix}$$

zu. Die Ähnlichkeit beider Verbindungen besteht, wie ersichtlich, in der gleichen Anzahl von NH_3 Mol., die symmetrisch auf beide Kobaltatome verteilt sind, und in der Doppelsauerstoffbrücke, — der Unterschied in der Anzahl der Säurereste.

Ihr Verhalten ist ein grundverschiedenes. Die Anhydrooxykobaltiake sind in saurer Lösung sehr beständig, während die Oxykobaltiake sich sofort unter Sauerstoffentwicklung zersetzen.

Die Konstitution ergab sich auf Grund der durch Reduktion erhaltenen Spaltungsprodukte. Anhydrooxykobaltiak lieferte 1 Mol. Aquopentamminsalz und 1 Mol. Kobaltosalz, Oxykobaltiak 2 Mol. Kobaltosalz. Da bei jedem Kobaltatom eine Valenz durch die Sauerstoffbrücke gesättigt erscheint, müssen beim Anhydrooxykobaltiak ein 3- und ein 4-wertiges Co-Atom im Molekül angenommen werden, beim Oxykobaltiak zwei 3-wertige Co-Atome.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme konnte ich durch Sauerstoffbestimmungen erbringen.

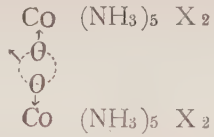
Die im experimentellen Teil eingehend beschriebenen Versuche ergaben nämlich folgende Resultate: Für **Oxykobaltiaknitrat** betrug das Atomverhältnis des durch Erhitzen mit Kalilauge entwickelten Sauerstoffs, den ich kurz als freien bezeichnen will, zu Kobalt 0.989 : 2 oder rund 1 : 2. Bei der Titration des Rückstandes fand ich ebenfalls das Verhältnis O : Co = 1 : 2, wonach derselbe aus $Co_2 O_3$ bestand. Von den zur Verbindung der beiden Kobaltatome dienenden

O-Atomen war also eines notwendig, um die beiden Co-Atome nach Zerstörung des Salzes in das Oxyd zu verwandeln; das andere konnte frei entweichen.

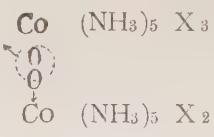
Das **Anhydrooxykobaltiak** ergab das Atomverhältnis des freien O zu Co — 3 : 4. Der Rückstand entsprach dem Oxyd. Es genügte demnach nur der vierte Teil, um das Kobalt in das Oxyd zu verwandeln; drei Viertel konnten entweichen. Mithin war hier für 4 Co-Atome nur 1 O-Atom zur Oxydation notwendig. Dies entsprach der Hälfte der beim Oxykobaltiak notwendigen Menge und bewies, dass ein Co-Atom in höherer Valenzstufe vorhanden war.

Zur Erläuterung mag folgende graphische Darstellung dienen:

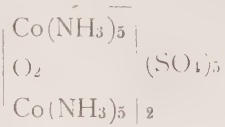
Oxykobaltiak



Anhydrooxykobaltiak



Nicht genau stimmten die Resultate beim **Anhydrooxykobaltiak-Sulfat.** Ich erhielt regelmässig zu viel freien O; dagegen ergab die Titration des Rückstandes eine geringere Menge, als dem Co_2O_3 zukommen sollte. Die Summe entsprach aber der geforderten Menge. Das Verhältnis des Gesammtsauerstoffs zu Co betrug 5 : 4, was der Formel:



gerecht wird. Zum Vergleiche will ich auch die von Fortmann[1]) diesbezüglich angestellten Versuche wiedergeben. Beim Oxykobaltiak stimmen die Resultate überein; beim Anhydrooxykobaltiak ergeben sich erhebliche Differenzen. Dies zeigt folgende Zusammenstellung:

Oxykobaltiaknitrat.

Berechnet für die Formel	Fortmanns Versuche ergaben:
Co = 19.5	19.91 %
O = 5.2	5.3

Meine Versuche ergaben:

Co = 19.64 (Mittel)
O = 5.2

Anhydrooxykobaltiaknitrat.

Berechnet für die Formel	Fortmanns Versuche ergaben:
Co = 18.9	20.34
O = 6.34	5.6 (Mittel)

Meine Versuche ergaben:

Co = 18.6
O = 6.35 (Mittel)

Neben dem Oxykobaltiak entsteht bei der Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltnitratlösung das **Ozoimidooctammindikobalt-** und das **Imidooctammindikobaltsalz**, welche durch Schwefelsäure als unlösliche Sulfate ausgefällt werden können. Von Werner[2]) wurde für ersteres in Form des Nitrats die Formel:

[1]) Monatshefte Chem. 6, 412.

[2]) Z. f. anorg. Chemie Bd. 16, 108.

$$\begin{array}{l} \quad Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \\ \quad\diagup \\ NH \\ \quad\diagdown \\ \quad Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \\ \quad\vert \\ \quad O \qquad\qquad + \ 2\ aq \\ \quad\vert \\ \quad Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \\ \quad\diagup \\ NH \\ \quad\diagdown \\ \quad Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \end{array}$$

für das zweite die Formel:

$$\begin{array}{l} \quad Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \\ \quad\diagup \\ NH \qquad\qquad + \ 1\ aq \\ \quad\diagdown \\ \quad Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \end{array}$$

aufgestellt. Das in festem Zustande und in saurer Lösung recht beständige Ozosalz zersetzt sich leicht in neutraler Lösung unter O-Entwicklung; durch Reduktion kann es leicht in das Imidosalz übergeführt werden.

Nun zeigt es sich auf Grund meiner Sauerstoffbestimmungen, dass den Ozoimidooctamminverbindungen genau die doppelte Sauerstoffmenge zukommt, als in obiger Formel angenommen wurde.

Das Salz wurde mit JH reduziert und das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ gemessen. Eine Reduktion über das Imidooctammin hinaus fand nicht statt, so dass die gefundene Sauerstoffmenge den wirklichen Gehalt an freiem O darstellte. Ich fand das Atomverhältnis Co : O = 2 : 1. Die früher aufgestellte Formel muss daher in der Weise abgeändert werden, dass ein O-Atom auf 2 Co-Atome zu stehen kommt, wofür folgende Formel am meisten Wahrscheinlichkeit hat:

$$\begin{array}{l} \quad\quad OH \\ \quad Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \\ \quad\diagup \\ NH \\ \quad\diagdown \\ \quad Co(NH_3)_4(NO_3)_2 \\ \quad\quad OH \end{array}$$

Die beiden Co-Atome müssen als vierwertig angenommen werden, während nach der zuerst aufgestellten Formel ein Atom dreiwertig, das andere vierwertig erschien. Auch die Analysenresultate stimmen besser für die neue Formel.

Berechnet:

für die alte Formel:	für die neue Formel:
Co = 21.57	21.4
N = 33.55	33.1

Gefunden:

von Beddow:[1])	von mir:
Co = 21.63	21.58
N = 33 35	33.21

Die Versuche, den O-Gehalt wie beim Oxy- und Anhydrooxykobaltiak auf volumetrischem Wege zu bestimmen, führten aus einer nicht ergründeten Ursache zu keinem richtigen Resultate.

Die früher ziemlich schwierig zugänglichen Produkte erhielt ich in bedeutend grösserer Menge, indem ich die Oxydation der ammoniakalischen Kobaltnitratlösung in der von Baselli beschriebenen Weise, jedoch bei erhöhter Temperatur, vornahm. Bei ca. 30° bildet sich fast ausschliesslich das früher als Fuskosalz bezeichnete Salzgemisch, in dem das Oxykobaltiaknitrat bei dieser Temperatur nicht mehr beständig ist und in die beständigeren Ozoimido- und Imidoverbindungen übergeht. Die Ausbeute, die früher höchstens 4 % des angewandten $Co(NO_3)_2$ betrug, konnte auf das Dreifache gesteigert werden.

Interessante Ergebnisse erhielt ich bei der Einwirkung von Ammonkarbonat auf das Ozoimidooctammindikobaltnitrat.

[1]) Z. f. anorg. Chemie Bd. 16, 113.

Die schon von Werner diesbezüglich angestellten Versuche[1]) konnten infolge Materialmangels nicht zu Ende geführt werden. Da ich durch letzteren Umstand nicht behindert war, konnte ich das entstandene Spaltungsprodukt vollständig rein darstellen und analysieren. Hierbei zeigte es sich als identisch mit dem von Steinitzer dargestellten Ozoimidohexammindikobaltsalz. Abgesehen von dem vollständig gleichen Aussehen der schön krystallisierenden Nitrate und der charakteristisch olivengrün gefärbten essigsauren Lösung, stimmten auch die Analysenresultate dieser Salze überein.

Analysen:

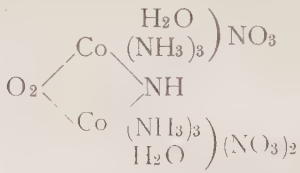
Für das Ozoimidohexamminnitrat

berechnet:	gefunden:
Co = 24.03	Co = 24.2
N = 28.6	N = 28.4

Das Nitrat des Spaltungsproduktes ergab:

Co = 24.2
N = 28.72

Von Werner[2]) wurde für das Nitrat folgende Formel aufgestellt:

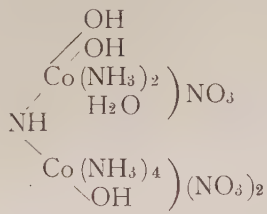


Der Sauerstoffgehalt wurde hier ebenso wie beim Ozoimidooctammindikobaltsalz geprüft, wobei sich folgendes Atomverhältnis ergab: Co : O = 2 : 1, und nicht wie früher angenommen wurde Co : O = 2 : 2. Das Salz lässt sich durch Einwirkung von schwefliger Säure leicht in das Imidohexammin-

[1]) Z. f. anorg. Chemie Bd. 16, 135.

[2]) Z. f. anorg. Chemie Bd. 21, 102.

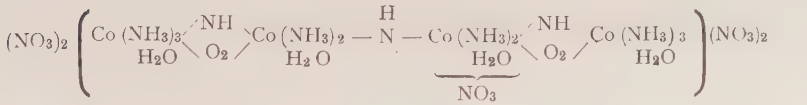
salz überführen. Den bisherigen Untersuchungen entspricht folgende Formel am besten:



Zwischen den Ozoimidooctammin- und den Ozoimidohexammindikobaltverbindungen besteht also eine weitgehende Analogie. Beide sind Verbindungen, in welchen 2 Co-Atome durch eine Imidogruppe brückenartig verbunden sind. Durch Reduktion gehen sowohl die Ozoimidooctammin- als auch die Ozoimidohexamminverbindungen in die entsprechenden Imidoverbindungen über, in welchen die Co-Atome bloss dreiwertig auftreten. Der Übergang von der Octammin- zur Hexammin-reihe wird durch die Einwirkung von Ammonkarbonat hergestellt.

Weiterhin beschäftigt sich der experimentelle Teil mit dem von Rücker dargestellten **Diozotriimidododekammin-tetrakobaltnitrat,**[1]) welches eine dem Ozoimidohexamminsalz ähnliche Zusammensetzung hat und durch Vereinigung von 2 Mol. dieses Salzes durch eine NH-Gruppe unter Austritt zweier Moleküle NH_3 entstanden gedacht werden kann.

Für das Nitrat wurde folgende Formel aufgestellt:



Auch von dieser Verbindung stellte ich den O-Gehalt fest und gelangte wieder zu dem Atomverhältnisse Co : O = 2 : 1,

[1]) Z. f. anorg. Chemie Bd. 21, 105.

weshalb an die Stelle der Doppelsauerstoffbrücke eine Verbindung mit einem O-Atom treten muss. Der Zusammenhang mit dem Ozoimidohexamminsalz ist auch in dieser Beziehung erhalten.

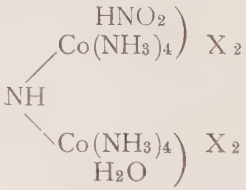
Ergebnislos verlief die Untersuchung einer neuen Salzreihe, die wahrscheinlich ebenfalls in die Klasse der Ozoimidoverbindungen gehört. Das Chlorid wird auf dieselbe Weise wie das Ozoimidohexamminchlorid erhalten, wenn die Darstellung bei niedriger Temperatur vorgenommen wird. Untersucht wurden das Nitrat, das Bromid und Chlorid.

Das Nitrat zeigt eine dem Ozoimidohexamminnitrat ähnliche ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, und auch das Bromid wurde in schönen, dunkelgrünen Kryställchen erhalten. Die Analysenresultate der drei Salze ergaben folgende Atomverhältnisse:

Nitrat- $Co : N : O = 4 : 19.1 : 2.3$
Chlorid- $Co : N : Cl = 4 : 13.2 : 7.6$
Bromid- $Co : N : Br = 4 : 12.2 : 5$

Nachdem sich nun diese Resultate nicht in Einklang bringen lassen, muss angenommen werden, dass keine einheitlichen Produkte vorliegen.

Von dem Ozoimidooctamminnitrat blieb noch genügend Material übrig, um daraus zwei complexe Reihen des dreiwertigen Kobalt, die **Hydronitrito-** und die **Hydrochlorreihe** darzustellen. Erstere, welcher die Formel



zukommt, wurde schon von Baselli[1]) in einigen Derivaten charakterisiert. Ich ergänzte sie durch Darstellung des Bromids, des Chloroplatinat-Nitrats und des Dithionats.

Diese Verbindungen haben die Eigenschaft, dass in ihnen das HNO_2 Mol. zu Kobalt coordiniert und daher mit demselben fest verbunden ist. Die Coordinationszahl des andern Co-Atoms wird dadurch erfüllt, dass ein H_2O Mol. in festere Verbindung mit Co tritt. Dieses H_2O abzuspalten ist äusserst schwierig. Bei dem Bromid gelang es durch andauerndes Erhitzen, bei dem Dithionat wurde es auch abgespalten, jedoch an freier Luft sofort wieder angezogen. Bei der Hydrosulfatoreihe ist die Möglichkeit vorhanden, einen Säurerest, der sich mit der Imidogruppe ammoniumsalzartig vereinigt, durch Ammoniak glatt abzuspalten.[2]) Bei der Hydronitritoreihe verliefen die diesbezüglich angestellten Versuche ergebnislos. Die Chlororeihe

$$\begin{matrix} & & \text{HCl} \\ & \diagup & \text{Co}(NH_3)_4 \\ \text{NH} & & \\ & \diagdown & \text{Co}(NH_3)_4 \\ & & H_2O \end{matrix} \Big) X_2 \quad \Big) X_2$$

unterscheidet sich von der Nitrito- und Sulfatoreihe durch die leichte Abspaltbarkeit des an Co gebundenen Säurerestes. Die häufig beobachtete Eigenschaft, dass stark negative Reste, die in direkter Bindung mit Kobalt stehen, leicht abdissociieren, ist hier wiederzufinden.

Dargestellt wird diese Reihe aus dem Sulfatonitrat durch Behandlung mit conc. Salzsäure, wobei der Schwefelsäurerest vollständig durch Cl verdrängt wird. Das Sulfatonitrat löst sich in einem grossen Überschusse conc. Salzsäure mit wein-

[1]) Z. f. anorg. Chemie Bd. 16, 156.

[2]) Z. f. anorg. Chemie Bd. 21, 98.

roter Farbe. Nach einiger Zeit schlägt die Farbe in Violett um und das Chlorid fällt als rotviolettes Pulver aus. Die Einwirkung der Salzsäure macht sich jedoch auch in anderer Weise geltend. Sie spaltet das complexe Salz teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, quantitativ beim Erwärmen in Tetramin- und Pentamminchlorid. Durch diese unangenehme Nebenreaktion, sowie durch die leichte Abspaltbarkeit des an Co gebundenen Cl-Atoms konnte kein Salz vollständig rein erhalten werden. Am besten gelang die Darstellung der schwer löslichen Derivate, des Sulfats und des Dithionats. Das Rhodanid konnte nur durch Versetzen einer ganz concentrierten Lösung des Chlorids mit festem Rhodan-Ammonium erhalten werden; aus weniger conc. Lösung fiel nach einigen Stunden ein Salz aus, das überhaupt kein Cl mehr enthielt.

Experimenteller Teil.

Sauerstoffbestimmungen.

Um den Sauerstoffgehalt der Verbindungen des 4-wertigen Kobalt volumetrisch zu bestimmen, bediente ich mich folgender Methode:

In einen starkwandigen Rundkolben von ca. 250 cm^3 Inhalt werden 150 cm^3 Wasser und einige cm^3 Kalilauge eingefüllt. In die eine Öffnung des gut passenden Kautschuk-Pfropfens wird ein Tropftrichter, in die andere ein gebogenes Glasrohr eingefügt. Ein zweites, mit einer Spitze versehenes Glasrohr, welches an das erste mittels eines Vacuumschlauches befestigt ist, taucht in ein mit Wasser gefülltes Becken. Über die nach aufwärts gebogene Spitze wird ein ebenfalls gefülltes, auf einer Seite mit einem Hahne verschliessbares Messrohr gestülpt. Eine Klemmschraube dient dazu, um den Verbindungsschlauch luftdicht abzuschliessen. In den Tropftrichter wird die zu untersuchende Lösung des Salzes eingefüllt. Nun wird bei geöffneter Klemmschraube erhitzt, bis die Luft durch das kochende Wasser vollständig ausgetrieben ist, was ungefähr 10 Minuten erfordert. Hierauf wird die Flamme entfernt, die Klemmschraube geschlossen, und sobald sich ein Vacuum gebildet hat, die Flüssigkeit durch den Tropftrichter in den Kolben gelassen. Da man, um das Eintreten der Luft zu

verhindern, nicht die ganze Lösung einfliessen lassen kann, muss man die Birne 3 bis 4 Mal mit Wasser anfüllen, und dasselbe jedesmal bis auf einen kleinen Rest abfliessen lassen. Wenn auf diese Weise die Substanz sich vollständig im Kolben befindet, wird erhitzt, und sobald der entsprechende Druck erreicht ist, die Klemmschraube geöffnet. Nach 2 Minuten ist der Sauerstoff vollständig übergetrieben und kann im Messrohr abgelesen werden. Die Sauerstoffmenge wurde zuerst immer etwas zu hoch gefunden. Nach mehreren Versuchen erkannte ich, dass wesentlich zwei Fehler die Ursache davon waren. Es zeigte sich nämlich, dass selbst frisch ausgekochtes Wasser, das zur Lösung der Substanz verwendet wurde, wieder messbare Mengen gelöster Luft enthielt. Ich verwendete daher von nun an destilliertes Wasser, dessen Luftgehalt, wie verschiedene Versuche ergaben, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gleich blieb. 100 cc. Wasser enthielten 2.1—2.2 cc. Luft. Die im Wasser gelöste Luftmenge wurde von der gefundenen Sauerstoffmenge in Abzug gebracht. Zur Kontrolle wurde das Gas in die Winkler'sche Messröhre, von hier in die Hempel'sche Absorptionspipette gesaugt, wo der grösste Teil von der Pyrogallollösung absorbiert wurde. Das nicht absorbierte Gas wurde in die Messröhre zurückgesaugt und gemessen. Es entsprach vollständig dem Stickstoffgehalt der Luft, die im Wasser gelöst war. Ein zweiter Fehler, der auch in Betracht kommt, ist der, dass das Wasser im Glasbecken und im Messrohr durch den einströmenden heissen Wasserdampf erwärmt wird und die gelöste Luft teilweise abgiebt. Es setzen sich die Luftblasen am Glasrohre an und steigen bei der geringsten Erschütterung in das Messrohr. Diesem Mangel hilft man am besten dadurch ab, dass man immer frisches Leitungswasser zufliessen lässt und durch die fortwährende Abkühlung die Bildung von Luftblasen verhindert. Da aber trotzdem durch

das längere Einströmen des heissen Dampfes das Wasser im Messrohre erwärmt wird und Luftblasen heraustreibt, ist es notwendig, den Sauerstoff möglichst rasch überzutreiben und dann höchstens 2 Minuten sieden zu lassen. Man überzeugt sich, ob schon das Gas aus dem Kolben vollständig übergetrieben ist, dadurch, dass man den Brenner entfernt, die Klemmschraube schliesst und nach einiger Zeit von neuem erhitzt. Nachdem der entsprechende Druck wieder hergestellt ist, öffnet man die Schraube. Durch den erhöhten Druck des Wasserdampfes werden dann die letzten Spuren des Gases übergetrieben. Um die Menge des an Co gebundenen Sauerstoffes festzustellen, wurde der im Kolben gebliebene Rückstand in Salzsäure gelöst, und nach Hinzufügen von Jodkalium und Stärke das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Anhydrooxykobaltiak-Nitrat.

$O_2 Co_2 (NH_3)_{10} (NO_3)_5$

0.1311 g Substanz gaben 0.0639 g $Co SO_4$

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Co — 18.7	18.56

Zusammenstellung der Sauerstoffbestimmungen:

g Subst.	cm^3 O	als Gas % O	an Co gebunden g O	% O	Summe % O
0.3822	10 (6° 729) mm	3.51	—	—	—
0.3202	9.4 (13° 722) „	3.8	—	—	—
0.3195	9.4 (14° 722) „	3.81	—	—	—
0.5559	16.5 (14° 720) „	3.82	—	—	—
0.4063	12.2 (13° 720) „	3.88	0.0106	2.61	6.49
—	Mittel	3.76		2.61	6.37

Berechnet für vorstehende Formel:

3.71% O als Gas, 2.53 geb. an Co geb. Summe 6.24.

Atomverhältnis:

Co: O als Gas = 4 : 3

Co: O geb. an Co = 2 : 1.

Anhydrooxykobaltiak-Sulfat.

$[O_2\,Co_2\,(NH_3)_{10}]_2\,(SO_4)_5$

0.1014 g Subst. gaben 0.0476 g Co SO_4 = 17.9% Co.

Zusammenstellung der Sauerstoffbestimmungen:

g Subst.	cm^3 O	als Gas % O	an Co gebunden g O	an Co gebunden % O	Summe % O
0.4600	16.1 (16° 719) mm	4.83	0.00572	1.24	6.07
0.3392	11.7 (17° 719) „	4.39	0.00612	1.8	6.19
0.2891	9.4 (19° 711) „	4.06	—	—	—
0.3103	10 (19° 711) „	4.03	0.0063	2.02	6.05
—	Mittel = 4.33		—	1.77	6.09

Berechnet für obige Formel:

3.66% als Gas, 2.44% an Co geb. Summe = 6.1%.

Ozoimido-Octammindikobaltsalze.

Untersucht wurde das Chlorid und das Nitrat. Für beide erhielt ich falsche Resultate, die ich in folgendem wiedergebe. Das Verhältnis des auf volumetrischem Wege gefundenen Sauerstoffs zum wirklich vorhandenen und auf massanalytischem Wege bestimmten Sauerstoff steht ungefähr im Verhältnisse 1 : 2.

Nitrat.

$$NH\,Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_3)_4\,(OH)_2$$

Berechnet: Co — 21.4%, freier O — 2.92%.

0.1088 g Subst. gaben 0.0615 g Co SO_4 = 21.53% Co

0.438 „ „ „ 6.6 cc O (18° 695 mm = 1.43% red. Barom.)

0.644 „ „ „ 8.9 „ (17° 695 mm = 1.41% red. Barom.)

Chlorid.

$$NH\,Co_2\,(NH_3)_8\,Cl_4\,(OH)_2$$

Berechnet: Co — 24.6%; freier O — 3.32%.

0.1127 g Substanz gaben 0.073 g Co SO_4 = 24.77% Co,

0.5247 „ „ „ 7.4 cc O (16° 689 mm = 1.7%, red. Barom.)

0.8446 „ „ „ 11.2 „ „ (16° 689 mm = 1.63%, red. Barom.)

0.5763 „ „ „ 6.6 „ „ (15° 707 mm = 1.45%, red. Barom.)

0.6488 „ „ „ 7.8 „ „ (16° 701 mm = 1.5%, red. Barom.)

0.5247 „ „ „ 7.4 „ „ (16° 701 mm = 1.73%, red. Barom.)

Ozoimido-hexammindikobalt-Nitrat.

$$H_2\,O\,NH\,Co_2\,(NH_3)_6\,(NO_3)_3\,(OH)_3$$

Berechnet für die Formel:

Co — 24.3%.

freier O — 3.26%,

geb. O — 3.26%.

	als Gas	Rückstand
0.3656 g Subst. gaben 8.3 cc O (17° 717 mm)	= 2.89%	—
0.3244 g Subst. gaben 8.2 cc O (17° 718 mm)	= 3.25%	0.01099 g O = 3.39%

Untersuchung des Oxykobaltiak-Nitrats.

$O_2\,Co_2\,(NH_3)_{10}(NO_3)_4$.

Für die Sauerstoffbestimmung dieses Salzes konnte der oben beschriebene Apparat nur in veränderter Form verwendet werden, da sich das Oxykobaltiak in Lösung sofort zersetzt (resp. nicht lösbar ist), und nach der ersten Methode der Körper nur in Lösung oder in flüssiger Aufschwemmung in das Kölbchen gebracht werden kann.

In ein Kölbchen mit einem Fassungsraume von ca. 30 cc. und sehr weitem Halse wird das gewogene Salz in trockenem Zustande hineingeschüttet. Zum Verschluss dient ein Kautschuk-Stöpsel mit 3 Bohrungen. Die eine dient zur Aufnahme eines kleinen Tropftrichters, in die beiden andern werden gebogene Glasröhrchen eingefügt, welche mittels guter Schläuche einerseits mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat, anderseits mit der Messröhre verbunden sind. Die Schläuche müssen mittels Schraubenquetschhähnen verschliessbar sein. Der Tropftrichter wird mit ungefähr 20 cc. Kalilauge (1 : 4) gefüllt. Mit Kalilauge von ungefähr gleicher Konzentration wird die Mess- und Niveauröhre angefüllt. Nachdem die im Kölbchen befindliche Luft durch Kohlensäure vollständig verdrängt ist, was an der Absorption der in das Messgefäss gelangenden Blasen leicht erkannt werden kann, werden die Quetschhähne geschlossen. Nun wird der Hahn des Tropftrichters vorsichtig geöffnet. Durch die ersten in das Kölbchen gelangenden Tropfen Kalilauge wird die Kohlensäure absorbiert, und es ist

trotz der stürmischen Sauerstoffentwicklung noch genügender Minderdruck vorhanden, um die nötige Menge Kalilauge einfliessen zu lassen. Weiter wird in derselben Weise wie bei dem schon früher beschriebenen Apparate verfahren. Durch mässiges Erhitzen wird das Salz vollständig zersetzt, und bei geöffneten Quetschhähnen das entwickelte Gas durch einen kräftigen Kohlensäurestrom in die Messröhre getrieben. Die Sauerstoffprobe kann wieder durch Absorption in der Hempel'schen Pipette erbracht werden. Der Rückstand wurde mit Salzsäure und Jodkalium versetzt und das Jod mit einer Natriumthiosulfatlösung titriert.

Ich erhielt hierbei für obiges Salz folgendes Resultat:

1. 0.1212 g Substanz ergaben 0.0629 g $CoSO_4$ = 19.77% Co,
   0.4224 „ „ „ 9.3 cc O = 2.79% als Gas,
   (15°, 711 mm)

$$Co : O = 2 : 1.04;$$

2. 0.1182 g Substanz gaben 0.0605 g $CoSO_4$ = 19.5% Co,
   0.6161 „ „ „ 12.8 cc O = 2.61% als Gas.
   (17°, 718 mm.)

Der Rückstand derselben Probe gab 0.0101 g O = 2.6% an Co gebunden.

$$Co : O = 2 : 1.$$

Von den **Ozoverbindungen**, die bei den volumetrischen Sauerstoffbestimmungen keine richtigen Resultate lieferten, wurde der Sauerstoffgehalt durch Titration bestimmt. Dieses geschah folgendermassen:

Eine Probe wurde in verdünnter Essigsäure in der Wärme gelöst, und die erkaltete Flüssigkeit mit festem Jodkalium versetzt. Die Farbe schlug durch die Wirkung des gebildeten Jodwasserstoffs momentan in Hellrot um, indem das entsprechende Imidosalz entstand. Das freie Jod wurde mittels Natriumthiosulfat titriert.

Ozoimidooctammindikobaltnitrat.

$$NH\,Co_2(NH_3)_8(NO_3)_4\,(OH)_2$$

Berechnet: O = 2.92.

0.3938 g Substanz gaben 0.01187 g O = 3.01%,
0.1971 „ „ „ 0.00574 „ O = 2.91%,
0.2711 „ „ „ 0.00854 „ O = 3.15%,
0.3033 „ „ „ 0.00855 „ O = 2.82%,
0.2026 „ „ „ 0.00560 „ O = 2.8%,

mittel = 2.94%.

Von diesem Salze wurde auch der N- und Co-Gehalt bestimmt. Ich erhielt folgendes Resultat:

0.1023 g Substanz gaben 0.058 g $CoSO_4$,
0.1238 „ „ „ 38.9 cc N (709 mm 21°).

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
Co = 21.4; N = 33.1.	Co = 21.58; N = 33.12.

Ozoimidohexammindikobalt-Nitrat.

$$NH.Co_2(NH_3)_6(NO_3)_3 . 1\,aq.\,(OH)_3$$

Berechnet O = 3.26.

0.2864 g Substanz ergaben 0.01002 g O = 3.5%.
0.2603 „ „ „ 0.00907 „ O = 3.48%.

In der Lösung blieb Imidohexammin-Nitrat zurück.

Diozotriimido-dodekammin-tetrakobaltnitrat.

$$(NH)_3\,Co_4(NH_3)_{10}(NO_3)_5 . 4\,aq.\,(OH)_5$$

0.0946 g Substanz gaben 0.0595 g $CoSO_4$,
0.1258 „ „ „ 0.0043 „ O,
0.1347 „ „ „ 0.00468 g O.

Co = 23.95%. O = 3.34%, 3.47%.

Atomverhältnis — Co : O = 2 : 1.

Über die Einwirkung von Ammonkarbonat auf Ozoimidooctammindikobaltnitrat.

Durch Erhitzen dieses Salzes mit einer konzentrierten Ammonkarbonatlösung tritt sofort Spaltung des ersteren in mehrere Bestandteile ein, von denen das zuerst ausfallende, am schwierigsten lösliche, schwarzgraue Salz das meiste Interesse bietet. Nachdem Beddow[1]) die Untersuchung dieses Produktes wegen Materialmangels nicht abschliessen konnte, nahm ich sie wieder auf. Das Salz wurde in derselben Weise dargestellt, wobei ich nur hinzuzufügen hätte, dass es viel reiner ausfiel, wenn die heisse Lösung nach dem Zusatz von Salzsäure in eine Kältemischung gebracht wurde. Da das Chlorid so schwer löslich ist, dass es nicht umkrystallisiert werden kann, muss es zuerst in das Nitrat verwandelt werden. Das Nitrat entsteht durch Hinzufügen einer berechneten Menge Silbernitrat in Lösung und schwaches Erwärmen. Das Chlorsilber wird abgesaugt, die noch warme Lösung des Nitrats mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, und das noch ausfallende Chlorsilber sofort abfiltriert. Mit dem Erkalten fällt das Chlorid in kleinen, schwarzen, nadelförmigen Kryställchen aus. Dieses nun hinlänglich reine Produkt wurde mit wenig Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach 24-stündigem Trocknen über Schwefelsäure analysierte ich es.

0.0968 g Substanz gaben 0.0699 g $CoSO_4$,
0.1195 „ „ „ 25.6 cc N (724 mm, 19°),
0.1821 „ „ „ 0.2457 g Ag Cl,

Co = 27.5,
N = 23.33,
Cl = 33.36.

[1]) Z. f. anorg. Chemie Bd. XVI, 135.

Das sich daraus ergebende Atomverhältnis:

$$Co : N : Cl = 2 : 7 : 4$$

deutet auf die Identität dieses Salzes mit dem von Steinitzer[1]) dargestellten Chlorid der grünen Reihe hin. Das Analysenresultat stimmt für die Formel:

$$HN\,Co_2\,(NH_3)_6\,Cl_3\,.\,HCl\,(429.1)$$
$$(OH)_3$$

Ich berechnete dafür: Co = 27.5,
N = 23,
Cl = 33.4.

Nitrat.

Dieses kann nur aus ganz konz. Lösung erhalten werden. Es wird folgendermassen dargestellt: Äquivalente Mengen Silbernitrit und rohes Chlorid werden in einer Krystallisierschale gemischt, hierauf einige Tropfen Eisessig und eine geringe Menge Wasser hinzugefügt. Salpetersäure muss sorgsam ferngehalten werden, da durch die geringste Spur salpetriger Säure Reduktion zu rotem Imidohexammin-Nitrat eintritt. Die Salze werden mit einem Platinspatel möglichst gut durcheinander gemischt; dann wird noch so viel Wasser hinzugefügt, dass ein flüssiger Brei entsteht. Durch die Reaktion tritt lebhafte Erwärmung ein. Das ausgeschiedene Chlorsilber wird sofort abgesaugt, und die noch warme Lösung in eine Schale gegossen. Beim Erkalten fallen momentan schwarze, blättchenförmige Krystalle aus. In mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser lösen sie sich mit olivengrüner Farbe auf, und auch beim Zerreiben auf der Thonplatte geben sie ein intensiv grünes Pulver. Aus verdünnter Lösung scheiden sich erst nach Wochen grosse, prismenförmige Krystalle von schwarzer

[1]) Z. f. anorg. Chem. Bd. XXI, 111.

Farbe aus. Durch noch längeres Stehen nehmen sie immer mehr an Grösse zu und erreichen bisweilen eine Länge von 1 cm. Die Analyse zeigt, dass dieses Salz und das von Steinitzer dargestellte Nitrat der grünen Reihe[1]) von gleicher Beschaffenheit sind.

0.1115 g Substanz gaben 28.8 cc. N (15.5°, 725 mm)
0.1065 „ „ „ 0.0677 g Co SO_4

Für die Formel: $HN\,Co_2\,(NH_3)_6\,(NO_3)_3\,(OH)_3\,.\,H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Co — 24.03	24.2
N — 28.6	28.72

Zum Vergleiche wurde das Nitrat nach der von Steinitzer angegebenen Weise rein dargestellt und analysiert.

0.1178 g Substanz gaben 0.0749 g Co SO_4
0.1526 „ „ „ 35.2 cc. N (711 mm 19°)

Co = 24.22
N = 28.4

Einwirkung von schwefliger Säure auf das Spaltungsprodukt.

Die möglichst gesättigte Lösung des Ozoimidohexamminnitrats wurde mit der entsprechenden Menge schwefliger Säure versetzt, und die Flüssigkeit am Drahtnetz erwärmt, bis die Farbe in Hellrot umgeschlagen war. Die Reduktion war dadurch beendigt. Nun wurde die erkaltete Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, um etwa noch vorhandenes Silber auszuscheiden, das Chlorsilber abfiltriert, und die Flüssigkeit nochmals nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure am Drahtnetze erwärmt. Nach kurzer Zeit trat wieder momentan ein Farbenumschlag von Rot zu Violett ein unter gleich-

[1]) Z. f. anorg. Chemie Bd. XXI, 109.

zeitiger Ausscheidung eines grauschwarzen Pulvers. Die Flüssigkeit wurde wieder erkalten gelassen, und das inzwischen in grosser Menge ausgefallene Krystallpulver abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug ungefähr 50% der angewandten Substanz. Dieses Salz ist, wie die folgende Analyse beweist, das Chlorid der Imidohexammindikobaltreihe.

0.0983 g Substanz gaben 0.0702 g $CoSO_4$
0.0976 „ „ „ 20.8 cc. N (723 mm 19°)
0.1203 „ „ „ 0.1867 g Ag Cl

Für die Formel: $HN\,Co_2(NH_3)_6\,Cl_3\,.\,HCl\,.\,H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Co — 27.3	27.2
N — 22.9	23.18
Cl — 41.2	38.4

Wenn der Chlorgehalt zu niedrig gefunden wurde, so liegt dies an der leichten Abspaltbarkeit des lose gebundenen H Cl Moleküls. Zu Wiederholungsbestimmungen war zu wenig Substanz vorhanden.

Hinlänglich genaue Resultate lieferte das Nitrat dieser Verbindung. Dieses wurde in der gewöhnlichen Weise aus dem Chlorid mit Silbernitrat dargestellt, welch letzteres in möglichst konzentrierter Lösung angewendet werden musste. Trotzdem erhielt ich kaum 0.2 g reines Produkt, das über Schwefelsäure getrocknet und analysiert wurde.

0.0869 g Substanz gaben 21.6 cc N (18° 720 mm.)
0.0994 „ „ „ 0.054 g $CoSO_4$

Für die Formel: $HN\,.\,Co_2(NH_3)_6(NO_3)_4\,5\,aq.$

Berechnet:	Gefunden:
Co — 20.6	20.7
N — 27	27.04

Eigentümlich ist es, dass für die Formel des Chlorids und des Nitrats ein Molekül H_2O mehr angenommen werden musste, als dem von Steinitzer dargestellten Salze entspricht, worüber nähere Untersuchungen anzustellen ich durch Materialmangel verhindert war.

Darstellung des Ozoimidooctammin- und Imidooctammindikobaltsulfats.

Der Kürze halber will ich mich für dieses Salzgemisch, das von Fortmann entdeckt und als Fuskosulfat bezeichnet wurde, im folgenden des alten Ausdruckes bedienen. Ich stellte es zuerst nach der von Baselli[1]) beschriebenen Weise dar und erhielt ebenfalls nur geringe Ausbeuten, die ich in der folgenden Zusammenstellung wiedergebe.

Aus 200 g Kobaltnitrat	Fuskosulfat
1.	9.5 g
2.	4.5 „
3.	19 „
4.	10.5 „
5.	7 „
8.	2.5 „
9.	5 „
10.	9 „
11.	6 „
12.	7 „
13.	5 „
14.	8 „

[1]) Z. f. anorg. Chemie Bd. XVI, 127.

Bessere Ausbeuten erhielt ich durch Modifikation der alten Methode, indem, wie die Beschreibung der weiteren Versuche ergiebt, die Temperatur und die Oxydationszeit auf die Bildung dieses Salzes einen wesentlichen Einfluss hat.

15. Versuch. 200 g Kobaltnitrat wurden, wie dies auch bei den früheren Versuchen geschah, in 100 cc. Wasser gelöst; die Lösung wurde in 2 Liter Wasser aufgenommen und dieses Gemenge bis zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit wurde dann in eine Anzahl Kölbchen verteilt und durch diese ein langsamer Luftstrom geleitet. Der dritte Teil wurde in ein Gefäss mit erwärmtem Wasser gestellt. Aus dieser bei erhöhter Temperatur oxydierten Lösung erhielt ich 5 ½ g, während die übrige doppelte Flüssigkeitsmenge, die bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert wurde, nur 7 g ergab.

Da es sich hier also zeigte, dass die Temperaturerhöhung eine bessere Ausbeute zur Folge hatte, setzte ich die Versuche in der Weise fort, dass ich die günstigste Temperatur zu ermitteln suchte.

16. Versuch. Die Lösung von 50 g Kobaltnitrat in einem halben Liter Ammoniak wurde, ohne vorher erwärmt zu werden, filtriert, in ein Gefäss mit warmem Wasser gestellt, das durch eine schwache Flamme constant auf 40° erhalten wurde und durch vierstündiges Durchsaugen eines langsamen Luftstromes oxydiert. Ausbeute 3 g.

17. Versuch. 50 g Kobaltnitrat wurden wie früher behandelt. Ausbeute 2.5 g. Bei den beiden letzten Versuchen war dem Fuskosulfat ein schwerlöslicher Körper von ziegelroter Farbe beigemischt, der sich nur schwierig trennen liess. Die Untersuchung stellte fest, dass es Pentamminsulfat war, das sich durch die zu starke Erwärmung der Lösung gebildet hatte.

18. Versuch. Die Lösung von 100 g Kobaltnitrat in 1 Liter Ammoniak wurde in 4 Kolben verteilt, und von diesen

wurden je 2 durch ein Gabelrohr mit der Saugpumpe verbunden. Temperatur 25—30°. Die eine Hälfte wurde vier Stunden oxydiert und ergab 2.5 g Fuskosalz, die andere Hälfte wurde sechs Stunden oxydiert und ergab 4 g. Pentaminsulfat war nicht beigemengt. Oxykobaltiak hatte sich nur in geringer Menge gebildet.

19. Versuch. Bei der Temperatur von 20—25° war bei sonst gleicher Behandlung die Ausbeute geringer. Aus 50 g Kobaltnitrat bildeten sich durch vierstündige Oxydation 2 g, durch sechsstündige Oxydation 3 g Fuskosalz.

20. Versuch. 50 g Kobaltnitrat ergaben durch rasche vierstündige Oxydation bei 25—28° 2.5 g Fuskosulfat, 50 g durch sechsstündige Oxydation bei gleicher Temperatur 4 g Fuskosulfat.

Bei diesem Versuche zeigte es sich, dass aus dem Teile, der 4 Stunden oxydiert wurde, viel mehr Oxykobaltiak ausfiel, als bei dem länger oxydierten. Das Oxykobaltiak ist wahrscheinlich durch längere Oxydation in Fuskosulfat verwandelt worden.

21. Versuch. 200 g Kobaltnitrat ergaben durch sechsstündige Oxydation bei 28° = 14 g Fuskosulfat.

22. Versuch. 200 g Kobaltnitrat ergaben durch achtstündiges Durchsaugen bei derselben Temperatur 24 g Fuskosalz. Bei weiteren Versuchen erhielt ich 20—25 g, mitunter noch grössere Ausbeuten.

Auf Grund der bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen ergibt sich folgende Darstellungsmethode als beste:

Die Lösung von 200 g Kobaltnitrat in 100 cc Wasser wird in 2 Liter konz. Ammoniak gegossen und in einem entsprechend grossen Kolben kräftig durchgeschüttelt, bis der entstandene Niederschlag sich vollständig aufgelöst hat. Die Flüssigkeit wird hierauf in 8 Kölbchen verteilt. Diese stellt

man in ein breites, so weit mit Wasser gefülltes Gefäss, dass sie zur Hälfte bedeckt sind, erwärmt auf 28° und saugt einen mässigen Luftstrom durch. Zum Zwecke der gleichmässigen Oxydation befestigt man die Kölbchen mittels eines Gabelrohres an die Wasserstrahlpumpe und wechselt häufig die Reihenfolge. Unter das Wassergefäss wird eine Flamme gestellt, die die Temperatur constant hält. Die Oxydationszeit beträgt ca. 8 Stunden.

Oxykobaltiak darf sich überhaupt keines bilden; falls sich doch etwas gebildet hat, ist die Oxydation zu verlangsamen und die Temperatur mässig zu erhöhen. Dadurch kann schon gebildetes wieder zersetzt werden. Nach entsprechend langer Oxydation wird die Flüssigkeit filtriert und unter Eiskühlung durch langsames Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) neutralisiert. Wenn die Temperatur hiebei zu hoch steigt, wird das Fuskosalz zerstört, oder mindestens der grüne Bestandteil in den weniger wertvollen roten verwandelt. Sehr beeinträchtigt wird die Ausbeute durch zu lange und zu rasche Oxydation.

Die Trennung des Ozoimidooctammin- und des Imidooctamminsulfats kann auch in einfacherer Weise, als dies früher geschah, vorgenommen werden. Man trägt das Fuskosalz in so viel conc. Salpetersäure ein, dass durch Verreiben ein dicker Brei entsteht. Hierzu giesst man etwas Wasser, saugt die Flüssigkeit ab und digeriert das auf dem Filter bleibende Salzgemisch mit kaltem Wasser. Im Übrigen verfährt man nach der von Baselli beschriebenen Weise[1]).

[1]) Z. f. anorg. Chemie, Bd. XVI, 139.

Hydronitritoreihe.

Das als Ausgangsprodukt für diese Reihe schon von Baselli beschriebene Nitrat[1]) wird am besten in der Weise dargestellt, dass man die mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung des Ozoimido-octamminnitrats erwärmt und solange festes Natriumnitrit zusetzt, bis die Farbe in orange umschlägt. Das Nitrat wird dann in der üblichen Weise mit Salpetersäure gefällt.

Bromid.

$$\left[\begin{matrix} & HNO_2 & \\ HN\,.\,Co_2 & (NH_3)_8 & \\ & H_2O & \end{matrix}\right] Br_4\,.\,2\,aq.$$

Als Ausgangsprodukt für dieses Salz dient das aus dem Nitrat durch Fällen mit Schwefelsäure dargestellte Sulfat. Dieses wird mit der berechneten Menge Brombarium in Lösung versetzt, mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure angesäuert, und ca. 2 Stunden am Wasserbade erwärmt, wobei ein allmählicher Übergang des Sulfats in das leicht lösliche Bromid unter Abscheidung von Bariumsulfat zu beobachten ist. Die warme Lösung wird dann durch ein gehärtetes Filter vom Bariumsulfat getrennt, und erkaltet mit Bromwasserstoffsäure angesäuert, bis kein Salz mehr ausfällt. Die überstehende Flüssigkeit ist nur schwach orange gefärbt.

Durch Umkrystallisieren des orangegelb gefärbten Pulvers erhielt ich, je nach den Bedingungen, Krystalle von verschiedenem Aussehen. Durch langsames Eindunsten im Vacuum-Exsiccator entstanden nach mehreren Tagen schön ausgebildete, vielfach mit einander verwachsene, braunrote, rhombische Prismen, deren Seitenlängen bis 5 mm betrugen.

[1]) Z. f. anorg. Chemie, Bd. XVI, 157.

Durch langsames Erkalten am Wasserbade bildeten sich ziegelrot gefärbte und kleinere Krystalle, regelmässig ausgebildete rhombische Tafeln darstellend.

Die Analyse des letzeren, 12 Stunden neben Schwefelsäure getrockneten Salzes, ergab folgende Werte:

0.1008 g Substanz gaben 19 cc N (19 = 707.5 mm)
0.1093 „ „ „ 0.0495 g Co SO_4
0.1466 „ „ „ 0.1596 g Ag Br

Für die Formel: HNO_2
$NH \,.\, Co_2 (NH_3)_8 Br_4 \,.\, 2 H_2O$
H_2O

Berechnet:	Gefunden:
Co 17.08	16.9
N 20.34	20.5
Br 46.32	46.33

Die braunroten Krystalle mehrere Tage neben Schwefelsäure getrocknet, gaben folgende Resultate:

0.1123 g Substanz gaben 21.9 cc N (22^0 = 724 m)
0.1042 „ „ „ 0.0467 g Co SO_4
0.0919 „ „ „ 0.0409 „ Co SO_4

Co = 17.06. 16.94 N = 20.55.

Die gleiche Zusammensetzung der beiden Salze zeigt, dass sie identisch sind.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 105^0 bis zur Gewichtsconstanz konnte das Salz wasserfrei erhalten werden.

0.1152 g Substanz gaben 23.38 cc. N (766 mm 18^0)
0.1156 „ „ „ 0.0562 g Co SO_4

Für die Formel: HNO^2
$HN \,.\, Co_2 (NH_3)_8 Br_4$

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 7.8%	H_2O = 7.6%
Co = 18.5%	Co = 18.5%
N = 22.13%	N = 22.32%

Chloroplatinat-Nitrat.

$$\left.\begin{matrix} HNO_2 \\ HN\,Co_2\,(NH_3)_8 \\ H_2O \end{matrix}\right\rangle \begin{matrix} (NO_3)_2 \\ Pt\,Cl_6 \end{matrix}$$

Setzt man zur warmen konzentrierten Lösung des Hydronitrito-Nitrats die berechnete Menge einer concentrierten Platinchloridlösung und einige Tropfen Salzsäure zu, so scheiden sich beim Erkalten sofort kleine gelbrote Kryställchen aus, die lebhaften Glanz zeigen. Das über konz. Schwefelsäure getrocknete Salz gab folgendes Resultat:

0.2830 g Substanz gaben 0.163 g N + Co SO_4

Pt. = 0.0632 g

Co SO_4 = 0.0993 „

0.1023 g Substanz gaben 18.2 cc N (720 mm, 18°)

Für die Formel: $HN\,.\,Co_2\,(NH_3)_8 \begin{matrix} HNO_2 \\ Pt\,Cl_6 \\ (NO_3)_2 \end{matrix} . H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 13.6	13.42
Pt = 22.4	22.3
N = 19.47	19.36

0.1562 g Substanz wurden bei 110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und verloren 0.0033 g an Gewicht. Dies entspricht 2.1% = 1 H_2O. Es gelang also durch längeres Erhitzen das als Konstitutionswasser im Molekül befindliche H_2O-Molekül zu entfernen.

Ein anderes Salz erhält man, wenn man zur heissen verdünnten Lösung des Nitrats Platinchlorwasserstoffsäure mit einem kleinen Überschusse an Salzsäure zusetzt. Es fallen erst nach circa 24-stündigem Stehen lange braunrote Spiesse mit mattem Glanze aus, die eine andere Zusammensetzung als das erste Salz haben. An Stelle der beiden NO_3 Gruppen ist nämlich Cl getreten. Dieses Salz wurde analysiert.

0.103 g Substanz gaben 16.5 cc N (729 mm, 17.50)
0.1020 g „ „ 0.0656 g + $CoSO_4$
Pt = 0.0252 g
$CoSO_4$ = 0.0404 „

Für die Formel: $\left.\begin{matrix} HNO_2 \\ NH\,Co_2\,(NH_3)_8 \\ Cl \end{matrix}\right) \begin{matrix} Cl \\ Pt\,Cl_6 \end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 14.9	15.08
Pt = 24.5	24.71
N = 17.65	17.73

Dithionat.

$$\left.\begin{matrix} HNO_2 \\ HN\,Co_2\,(NH_3)_8 \\ H_2O \end{matrix}\right) (S_2\,O_6)_2$$

Die Lösung des Nitrats wird mit Kaliumdithionat in Lösung versetzt. Es fällt ein sehr schwer löslicher, fleischfarbiger Niederschlag aus, der infolge seiner breiigen Beschaffenheit sich sehr schwierig filtrieren lässt. In feuchtem Zustande besitzt das Salz einen lebhaften, bronzeartigen Glanz. Was den Wassergehalt anbetrifft, verhält es sich wie das Chloroplatinatnitrat. Es ergab folgende Analysenresultate:

0.1184 g Substanz gaben 23.2 cc N (723 mm, 17°)
0.0939 „ „ „ 18.8 cc N (715 mm, 19°)
0.1209 „ „ „ 0.0568 g $CoSO_4$
0.1031 „ „ „ 0.1428 „ $BaSO_4$

Für die Formel: $\begin{matrix} HNO_2 \\ HN\,.\,Co_2\,(NH_3)_8\,(S_2\,O_6)_2 \\ H_2O \end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
N = 21.4%	21.51, 21.5
Co = 17.99%	17.9
S = 19.55%	19.01

Noch schwieriger als beim Platinchlorid-Doppelsalz ist hier das Konstitutionswasser zu vertreiben und wird schon bei kurzem Liegen an der Luft wieder angezogen, so dass es nur im geschlossenen Wägefläschchen gewogen werden konnte. Das Salz wurde 4 Stunden bei 110° getrocknet.

0.0934 g Substanz gaben 19.4 cc (714 mm, 19°)
0.1434 „ „ „ 0.0674 g Co SO_4

Für die Formel: HNO_2
$HN.Co_2(NH_3)_8(S_2O_6)_2$

Berechnet:	Gefunden:
N = 22	22.3
Co = 18.4	18.4

Zum Vergleiche stellte ich das schon von Baselli analysierte **Nitrat**[1]) dieser Reihe rein dar und analysierte es zum Zwecke der Wasserbestimmung, nachdem es auf gleiche Weise wie die früheren Salze getrocknet wurde. Es hatte ebenfalls 1 H_2O.

0.1025 Substanz gaben 0.055 g Co SO_4

Für die Formel: $\left.\begin{matrix} HNO_2 \\ HN.Co_2(NH_3)_8 \\ H_2O \end{matrix}\right\rangle (NO_3)_4$

Berechnet:	Gefunden:
Co — 20.6%	20.44.

Versuch der Darstellung des basischen Salzes.

Gemäss Werner's Untersuchungen bei der Hydrosulfatoreihe war zu erwarten, dass auch bei der analog zusammengesetzten Hydronitritoreihe ein Säuremolekül durch Ammoniak abspaltbar ist. Dies traf nicht zu. Zuerst versuchte ich es bloss durch Verreiben mit Ammoniak, sodann durch Versetzen

[1]) Z. f. anorg Chemie Bd. XVI, 157.

einer Lösung des Hydronitritonitrats mit Ammoniak und Fällen mit Alkohol. Es fiel unverändertes Salz aus, wie die Analyse des getrockneten Produktes ergab.

0.1031 g Substanz gaben 32.3 cc N (20°, 720 mm)
0.1124 g „ „ 0.0599 g $CoSO_4$

Für die Formel: $HN\begin{matrix}HNO_2\\ Co_2(NH_3)_8(NO_3)_4\\ H_3O\end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 20.6	20.3
N = 34.2	33.9

Hydrochloro-imidooctammindikobaltsalze.

Nach den von Baselli[1]) beschriebenen Versuchen über die Imidooctammindikobaltverbindungen wurde angenommen, dass der bei der ersten Darstellung des Chlorids dieser Reihe gefundene Überschuss an Cl von einer mechanischen Verunreinigung herrühre. Es wurden 34.3% Cl anstatt 28% gefunden; das umkrystallisierte Salz ergab die berechnete Menge.

Da es jedoch nicht ausgeschlossen schien, dass die grosse Differenz von der Bildung eines Chlorosalzes herrührte, welches das lose gebundene HCl Molekül wieder leicht abgab, suchte ich diese Verbindung darzustellen. Ich verwendete zuerst die von Baselli beschriebene Methode, ausgehend vom Sulfatonitrat. Dieses wurde viermal mit konz. Salzsäure verrieben, und das Umwandlungsprodukt aus schwach angesäuertem Wasser in der Wärme umkrystallisiert. Die Analyse der schönen dunkelroten Nadeln ergab jedoch Imido-octamminchlorid, wie es schon Baselli erhalten hatte.

[1]) Z. f. anorg. Chemie, Bd. XVI, 150.

0.1109 g Substanz gaben 0.0695 g $CoSO_4$
0.1047 „ „ „ 0.12939 g AgCl
Für die Formel: $HN Co_2 (NH_3)_8 Cl_4 . 5 H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 23.6	23.87, 23.66
Cl = 28.36	28.4

Wurde das rohe Produkt unter Zusatz eines Überschusses von Salzsäure bei ca. 60° gelöst, und die Lösung langsam erkalten gelassen, so fiel eine braunrote Krystallmasse aus, die ich analysierte.

0.1042 g Substanz gaben 0.0628 g $CoSO_4$
0.1186 „ „ „ 23.1 cc N (718 mm, 20°)

Co = 22.9%
Cl = 35.09%
N = 24.3%

Dafür ergiebt sich das Atomverhältnis: Co : Cl : N = 2 : 5, 1 : 9. Dies stimmt für das Chlorid der Chlororeihe

$$Co_2 HN . (NH_3)_8 H Cl . Cl_4 + H_2O$$

Nichtsdestoweniger war es trotzdem nicht dieses Salz. Durch die Behandlung des Salzes mit einem Überschusse von Salzsäure bei höherer Temperatur war eine teilweise Spaltung in Pentammin- und Tetramminchlorid eingetreten, und die Summe dieser beiden Salze gemengt mit Imidooctamminchlorid ergab zufällig das Atomverhältnis des Chlorosalzes. Unter der Lupe waren die einzelnen Bestandteile leicht zu erkennen.

Beim Umkrystallisieren blieb das schwerer lösliche Pentammin am Filter zurück.

Durch eine andere Darstellungsart gelang es mir auf leichte Weise, das gesuchte Salz zu erhalten.

Wird das Nitrat der Sulfatoreihe mit einem grossen Überschusse konzentrierter Salzsäure aufgenommen und geschüttelt,

so geht fast alles in Lösung, was noch durch schwaches Erwärmen beschleunigt werden kann. Die Flüssigkeit nimmt erst eine dunkel weinrote Färbung an, wird dann violett, und nach kurzer Zeit fällt ein Pulver von derselben Farbe aus. Gewöhnlich bleibt vor dem Ausfallen des violetten Salzes ein dunkles Pulver ungelöst zurück, welches das in konz. Salzsäure unlösliche Chlorid der Ozoimidooctamminreihe darstellt, mit dem das Sulfatonitrat verunreinigt war. Bei längerem Erwärmen geht dieses Salz übrigens auch in Lösung, indem es durch Abspaltung des Sauerstoffs zur Imidooctamminverbindung reduziert wird.

Nach 24 Stunden wurde das ausgefallene violettrote Pulver abgesaugt, in einer möglichst geringen Menge kalten Wassers gelöst, und die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Nach zweistündigem Stehen wurde dann das Chlorid, das in kleinen rotvioletten Krystallen ausgefallen war, abgesaugt, nochmals in derselben Weise umkrystallisiert und nach längerem Trocknen über konz. Schwefelsäure analysiert.

0.1206 g Substanz gaben 0.073 Co SO_4
0.1029 „ „ „ 23.2 cc N (23.5°, 721 mm)
0.1268 „ „ „ 0.1732 g Ag Cl

Für die Formel: $HN . Co_2 (NH_3)_8 Cl_4 . 4 H_2O$ (HCl)

Berechnet:	Gefunden:
N = 24.3	23.99
Co = 22.8	23.03
Cl = 34.2	33.82

Die Analyse weicht von der Theorie durch einen Mindergehalt an N und Cl und infolge dessen durch ein Plus an Co ab. Der Mindergehalt erklärt sich durch die leichte Abspaltbarkeit des H Cl Moleküls, was auch in kalter Lösung nicht ganz zu

verhindern ist. Die Stickstoffdifferenz hat darin ihre Ursache, dass auch bei dieser Methode eine teilweise Spaltung in Pentammin und Tetrammin eintritt, wenn auch in bedeutend geringerem Masse als nach der ersten Darstellungsart. Beim Umkrystallisieren des rohen Chlorids blieb am Filter schwer lösliches Pentammin zurück, während das in äquivalenter Menge entstehende Tetrammin in Lösung blieb und beim Versetzen mit Salzsäure gemengt mit dem Chlorosalze ausfiel.

Ich analysierte nun frisch dargestelltes Salz, das ich bis zum konstanten Gewicht 3 Tage über Schwefelsäure trocknen liess.

0.1032 g Substanz gaben 0.0625 g $CoSO_4$
0.1091 „ „ „ 25.1 cc N (727.5 mm 22.5°)
0.1061 „ „ „ 0.1428 g Ag Cl

Co = 23.13
N = 24.71
Cl = 33.3

Das Analysenresultat dieses Salzes kommt der Formel $HN\,Co_2(NH_3)_8\,Cl_4 \cdot 3\,H_2O$ am nächsten, für die ich folgende
H Cl
Werte berechnete:

Co = 23.2
N = 25.2
Cl = 35.2

Bei 90° einige Stunden erhitzt, entweichen 2 Moleküle H_2O, sodass nur ein dem Complexe selbst angehörendes H_2O zurückbleibt.

0.1048 g Substanz gaben 0.0707 g $CoSO_4$
0.1035 „ „ „ 26 cc N (23° 724 mm)
0.1016 „ „ „ 0.1525 g Ag Cl
0.1253 „ „ „ 0.1894 „ Ag Cl

Für die Formel: $\begin{matrix} & H\,Cl \\ NH\,.\,Co_2\,(NH_3)_8\,.\,H_2O\,.\,Cl_4 & \end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 25.3	25.57
N = 27.2	26.77
Cl = 38.2	37.12, 37.37

Durch mehrtägiges Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume konnte auch das letzte Molekül H_2O entfernt werden, wobei das Salz eine dunklere Farbe annahm.

0.1164 g Substanz gaben 0.0808 Co SO_4
0.104 „ „ „ 26.9 cc N (722.5 mm, 22.5°)
0.1376 „ „ „ 0.2136 g Ag Cl

Für die Formel: $\begin{matrix} HN\,.\,Co_2\,(NH_3)_8\,.\,Cl_4 \\ H\,Cl & \end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 26.5	26.52
N = 28.34	27.72
Cl = 39.76	38.38

Durch Behandlung des Sulfatonitrits mit konz. Salzsäure ohne zu erwärmen, konnte ich zu einem Produkte gelangen, das nicht mehr in Pentammin und Tetrammin gespalten war. Die Ausbeute war allerdings bedeutend geringer. Zur Lösung von 5 g Sulfatonitrat in der Kälte waren ungefähr 200 cc Salzsäure notwendig. Aus 45 g hatten sich nach 45 Stunden 11 g des neuen Salzes ausgeschieden. Das Filtrat liess ich noch 3 Wochen stehen und saugte dann den an den Wänden des Gefässes festhaftenden Niederschlag ab. Sein Gewicht betrug 25 g, doch war dieses Produkt nicht verwendbar, da es durch das lange Stehen in Verbindung mit Salzsäure schon ziemlich stark gespalten war.

Das ungespaltene Produkt, einmal umkrystallisiert und mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet, ergab folgendes Resultat:

0.1072 g Substanz gaben 0.0653 g $CoSO_4$
0.1031 „ „ „ 24.4 cc N
0.0995 „ „ „ 0.1348 g Ag Cl

Für die Formel: $NH.Co_2(NH_3)8.Cl_4.3H_2O$ (HCl)

Berechnet:	Gefunden:
Co = 23.3	23.22
N = 25.2	25.18
Cl = 35.3	32.49

Die spurenweise Abspaltung von HCl liess sich auch hier nicht verhindern. Um alles H_2O zu entfernen, trocknete ich 14 Stunden lang bei einer Temperatur von 115°. Gewichtsconstanz konnte ich nicht erreichen, da die Abnahmen trotz langem Erhitzen auf diese hohe Temperatur nur sehr gering waren, und das Salz sich zu zersetzen begann.

0.1027 g Substanz gaben 0.0726 g $CoSO_4$
0.1358 „ „ „ 0.209 g Cl

Für die Formel: $NHCo_2(NH_3)8Cl_4$ (HCl)

Berechnet:	Gefunden:
Co = 26.5	26.89
Cl = 39.76	38.06

Durch längeres Erhitzen mit Salzsäure lässt sich das Chlorid vollständig in Tetrammin und Pentammin spalten, indem diese schon in der Kälte eintretende Reaktion durch höhere Temperatur beschleunigt wird.

Zu diesem Zwecke wird eine gesättigte Lösung des reinen Chlorids mit der halben Menge konz. Salzsäure versetzt, und

das Gemisch am Wasserbade erwärmt, bis das anfangs ausgefallene Salz wieder in Lösung gegangen ist. Hierdurch wird die Spaltung bewirkt. Man lässt dann die Flüssigkeit erkalten, saugt das ausgefallene Salz ab und erwärmt dieses nochmals mit halbverdünnter Salzsäure. Durch geringe Abkühlung fällt fast nur hellviolettes Pentammin aus, während das Tetrammin in Lösung bleibt und sich erst nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeit absetzt

Das auf diese Weise erhaltene Pentammin wurde abgesaugt, über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0.1068 g Substanz gaben 0.0655 g Co SO_4
0.0970 „ „ „ 38.8 cc. N (18°, 227 mm)
0.1111 „ „ „ 0.1901 g Ag Cl

Für die Formel: $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Co(NH_3)_5}\end{matrix}\right)\mathrm{Cl_2}$

Berechnet:	Formel:
Co = 23.5	23.42
N = 28	27
Cl = 42.38	43.22

Da das Salz noch mit Salzsäure und Tetrammin verunreinigt zu sein schien, wurde es zweimal umkrystallisiert.

0.1093 g Substanz gaben 0.0675 g Co SO_4
0.1044 „ „ „ 26.2 cc.
0.1013 „ „ „ 0.1742 g Ag Cl

Co = 23.54
N = 27.9
Cl = 42.52

Sulfat.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{HN}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix}\right)\mathrm{Co_2(NH_3)_8}\,(\mathrm{SO_4})_2 \,.\, 2\,\mathrm{aq.}$$

Die konz. Lösung des reinen Chlorids wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es fällt quantitativ ein hell

rotviolettes, krystallinisches Produkt aus, während die überstehende Flüssigkeit schwach rot gefärbt ist. Durch die Unlöslichkeit in heissem Wasser ist das Sulfat gegen Temperaturerhöhung sehr beständig und kann selbst einige Zeit gekocht werden, ohne merkliche Veränderung zu zeigen. Die löslichen Salze der Hydrochlororeihe spalten schon bei blossem Erwärmen Salzsäure ab. Das abgesaugte Salz wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes:

0.1087 g Substanz gaben 0.0637 g $CoSO_4$

0.1147 „ „ „ 25 cc. N (725.5 mm, 21.5°)

0.1272 „ „ „ 0.1117 g $BaSO_4$

Für die Formel: $HN\,Co_2(NH_3)_8(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 22.1	22.3
N = 23.7	23.47
Cl = 6.6	6.3
SO_4 = 36.6	36.16

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde das Salz zwei Stunden auf 105° erhitzt.

0.4104 g verloren 0.0013 g an Gewicht;

Für die Formel: $HN\,Co_2(NH_3)_8(SO_4)_2 \cdot 2\,aq.$
HCl

Berechnet: 1 Mol. H_2O = 3.38%. Gefunden: 3.2%.

Dies zeigt auch hier, dass das Konstitutionswasser fester gebunden ist und erst bei 105° zu vertreiben war.

Nitrat.

$$\left.\begin{matrix} NH\,Co_2(NH_3)_8 \\ HCl \end{matrix}\right\}(NO_3)_4$$

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Chlorid entsteht zuerst eine rote Krystallmasse, die nach kurzer Zeit

sich verändert, indem die Farbe in Braunviolett umschlägt. Das primär entstandene Produkt ist äusserst unbeständig und kann nicht isoliert werden. Denselben Farbenumschlag kann man auch beim Verreiben des Sulfats mit Salpetersäure, sowie beim Versetzen einer konz. Lösung des Chlorids mit dieser Säure beobachten. Hierbei verwandelt sich die Flüssigkeit unter lebhafter Erwärmung in einen blutroten Brei. Durch Umrühren geht die Farbe sofort in Braunviolett über. Das auf diese Weise dargestellte Salz wurde umgefällt, über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0.1034 g Substanz ergaben 0.0588 g $CoSO_4$
0.1018 „ „ „ 31.4 cc. N (724 mm. 24°)
0.2693 „ „ „ 0.0531 g Ag Cl

Für die Formel: $HN\,Co_2(NH_3)_8(NO_3)_4$ / $H\,Cl$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 21.3	21.65
N = 33	32.76
Cl = 6.41	4.9

Da das Analysenresultat dieses Salzes von der Theorie ziemlich abwich, stellte ich es nochmals dar, wobei ich die starke Erwärmung bei der Fällung mit Salpetersäure möglichst zu vermeiden suchte. Ich umgab zu diesem Zwecke das Gefäss mit einer Kältemischung und setzte tropfenweise stark verdünnte Salpetersäure zu. Nichtsdestoweniger gelang es mir auch auf diese Weise nicht, ein der Formel entsprechendes Produkt zu erhalten.

0.1107 g Substanz gaben 0.0634 g $CoSO_4$
0.1021 „ „ „ 0.3152 „ Ag Cl

Co = 21.79
N = 33.4
Cl = 6.4

Bessere Erfolge erzielte ich durch Verreiben des Sulfats mit Salpetersäure. Das oben beschriebene Sulfat wurde mit konz. Salpetersäure zu einem Brei angerührt, und dieser nach Zusatz einer geringen Menge Wasser abgesaugt. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Vorganges war die Schwefelsäure vollständig entfernt. Das Umwandlungsprodukt wurde aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Eine Probe mit Chlorbarium längere Zeit gekocht, gab keine Fällung. Die Löslichkeit des Nitrats ist bedeutend geringer als die des Chlorids. In der Farbe zeigt es keinen Unterschied gegen das auf die erste Weise dargestellte Nitrat.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1038 g Substanz ergaben 31.7 cc. N (714 mm, 19.5°)
0.1126 „ „ „ 0.0627 g Co SO_4
0.268 „ „ „ 0.0695 „ Ag Cl

Co = 21.19
N = 32.8
Cl = 6.3

Diese Werte stimmen mit den aus der Formel ausgerechneten überein.

Versuch: Die Lösung des Nitrats wurde mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Das Salzsäuremolekül dissociierte ab, ohne vom HSO_4 Rest ersetzt zu werden. Es fiel Imidooctamminsulfat aus, dessen braunrote Farbe leicht von dem intensiv violetten Salz der Sulfatoreihe zu unterscheiden ist.

Rhodanid.

$$NH \cdot Co_2(NH_3)_8(SCN)_4$$
$$HCl$$

Dieses Salz konnte nur erhalten werden, wenn zur vollständig gesättigten Lösung des Chlorids eine gesättigte Rhodan-

ammoniumlösung oder festes Rhodanammonium hinzugefügt wurde. Ich stellte es so dar, dass ich in das Gemisch der beiden Lösungen gepulvertes Rhodanammonium bis zum Ausfallen des Salzes hinzufügte.

Der Niederschlag bestand aus kleinen braunroten Kryställchen, die unter der Lupe starken Glanz zeigten. An Löslichkeit übertrifft es das Chlorid. Das mit Alkohol und Äther gut gewaschene Salz wurde 24 Stunden über H_2SO_4 getrocknet und analysiert.

1. 0.1113 g Substanz gaben 0.0645 g $CoSO_4$
   0.0974 „ „ „ 30 cc. N (731 mm, 22.5°)
2. 0.1111 „ „ „ 0.0648 g $CoSO_4$
   0.0987 „ „ „ 31.2 cc. (724 mm, 22°)
   0.1921 „ „ „ 0.053 g AgCl

Für die Formel: $NH.Co_2(NH_3)8(SCN)_4$ HCl

Berechnet:	Gefunden:
N = 33.72	33.4, 33.8
Co = 21.9	22.05, 22.2
Cl = 6.6	6.82

Zum Zwecke der Cl Bestimmung musste das Salz im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört werden. Das mit dem Chlorsilber ausgefallene, schwer lösliche Silbersulfat konnte nur dadurch von ersterem getrennt werden, dass ich das Gemisch einige Male mit verdünnter Salpetersäure erhitzte und warm filtrierte. Das Silbersulfat war in Lösung geblieben.

Wurde eine Rhodanammoniumlösung zu einer nicht vollständig gesättigten Chloridlösung hinzugefügt, so zeigte sich erst nach längerem, ca. zwölfstündigem Stehen ein Niederschlag, bestehend aus schönen, zu Büscheln verwachsenen,

spiessförmigen Krystallen von braunroter Farbe. Durch mehrtägiges Stehen wurden die Krystalle immer grösser, einzelne erreichten die Länge von 1 cm. Wie die Analyse zeigt, war die Salzsäure vollständig abgespalten, und das Rhodanid der Imido-octamminreihe ausgefallen. Eine Probe des Salzes wurde zur Prüfung auf Chlor mit konz. Salpetersäure gekocht und die verdünnte Lösung mit Silbernitrat versetzt. Ausfallendes Silbersulfat ging beim Erhitzen wieder in Lösung. Chlor-Silber war nicht vorhanden.

0.1094 g Substanz gaben 0.0603 g $CoSO_4$
0.0849 „ „ „ 257 cc. N (19°, 720 mm)

Für die Formel: $HN\,Co_2(NH_3)_8(SCN)_4 \cdot 3H_2O$.

Berechnet	Gefunden:
Co = 21.3	20.98
N = 32.84	32.9

Bromid.

Alle Versuche, dasselbe rein darzustellen, scheiterten, indem die im Chlorid als Jonen befindlichen Chloratome nicht vollständig durch Brom zu ersetzen waren. Zur konz. Lösung des Chlorids wurde eine geringe Menge Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Nach einiger Zeit fielen kleine, glänzende, rötlichbraune Kryställchen aus. Im Filtrate schieden sich nach längerem Stehen grosse, glänzende Spiesse aus, die dieselbe Farbe zeigten. An der Luft wurden sie bald matt. Die Löslichkeit ist geringer als die des Chlorids. Das zuerst ausgefallene Produkt wurde nochmals umgefällt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1037 g Substanz gaben 0.0495 g $CoSO_4$
0.1114 „ „ „ 0.0525 „ „ „
0.1072 „ „ „ 18.3 cc. N (725 mm, 17,5°)
0.1152 „ „ „ 0.1484 Halogensilber.

Die Resultate stimmen bloss für die Formel:

$$\left.\begin{matrix} NH \\ HCl \end{matrix}\right\} Co_2(NH_3)_8 \left.\begin{matrix} Cl \\ Br_3 \end{matrix}\right\} . 4H_2O$$

für die ich folgende Werte

berechnete:	Gefunden:
Co = 18.1	Co = 18.18, 17.9
N = 19.3	N = 18.3
Hlg = 47.6	Hlg = 47.1, (berechnet aus Halogensilber für $Cl_2 + Br_3$)

Da diese Analyse dem gesuchten Salze nicht entsprach, stellte ich es nochmals auf andere Weise dar. Das Chlorid wurde dreimal mit konz. Bromwasserstoffsäure verrieben und unter Zusatz einiger Tropfen derselben Säure aus Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt dieselben spiessförmigen Krystalle wie früher. Dieses Produkt wurde nach sorgfältigem Trocknen analysiert.

0.1303 g Substanz gaben 0.0602 g $CoSO_4$
0.1023 „ „ „ 0.0478 „ „ „
0.1004 „ „ „ 17.2 cc. N (729 mm, 16.5°)
0.2518 „ „ „ 0.2877 g Hlg. Ag
0.1213 „ Hlg. Ag „ 0.0939 „ Ag Cl (durch Überleiten von Cl)

Daraus berechnete ich:

Co = 17.6
N = 19.07
Cl = 14.5
Br = 33 } 47.5

Die Perzentsumme von Cl und Br stimmt mit der oben aufgestellten Formel überein. Der Gehalt an Co und N wurde zu tief gefunden.

Dithionat.

$$\left.\begin{matrix} H_2O \\ NH\,Co_2\,(NH_3)\,8 \\ H\,Cl \end{matrix}\right\} (S_2\,O_6)_2$$

Das Dithionat ist ebenso wie das Sulfat fast unlöslich und fällt durch Zusatz von Natriumdithionat zu einer Lösung des Chlorids als voluminöser, grauvioletter Niederschlag aus.

Im feuchten Zustande hat das Salz lebhaften, bronzeartigen Glanz. Nach längerem Trocknen über Schwefelsäure besitzt es nur ein Molekül Wasser, das als Constitutionswasser fester gebunden ist und nur durch ca. achtstündiges Erhitzen auf 115° entfernt werden konnte. An freier Luft zog es dieses sofort wieder an und zeigte dadurch Analogie mit dem entsprechenden Salze der Hydronitritoreihe. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab folgende Werte:

0.1077 g Substanz gaben 0.0512 g $CoSO_4$
0.1044 „ „ „ 18.4 cc. N (18°, 726 mm)
0.1410 „ „ „ 0.031 g Ag Cl
0.1400 „ „ verloren 0.0042 g an Gewicht.

Für die Formel: $NH\,Co_2\,(NH_3)\,8\,.\,H\,Cl\,(S_2\,O_6)_2\,.\,H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Co = 18.3	18.1
N = 19.6	19.4
Cl = 5.6	5.43
H_2O = 2.8	3

Eine wässerige, gesättigte Lösung des Chlorids zeigt folgende Reaktionen:

Platinchlorid gibt nach einiger Zeit einen Niederschlag, der aus kupferbronzefarbenen, stark glänzenden Blättchen besteht. Durch Reiben mit einem Glasstabe wird das Ausfallen befördert.

Quecksilber-Chlorid gibt momentan einen aus glänzenden, carmoisinroten Kryställchen bestehenden Niederschlag. In Wasser ist er fast unlöslich.

Das **Jodid** fällt als amorphes, braunrotes Pulver aus, wenn zur Lösung des Chlorids Jodkalium bis zur Sättigung hinzugefügt wird. Dieses Salz übertrifft das Chlorid an Löslichkeit.

Neue Reihe.

Bei dem Darstellungsversuche des Chlorids der Ozo-imidohexammindikobaltreihe nach der von Steinitzer vorgeschriebenen Methode[1]) erhielt ich infolge der zufällig herrschenden niedrigen Zimmertemperatur ein anderes Salz. Es wurde ebenso wie das erste Salz in das Nitrat verwandelt, welches, was Aussehen, Krystallgestalt und Reduktionsfähigkeit betrifft, dem Ozo-imidohexamminnitrat äusserst ähnlich ist, bei näherer Untersuchung aber einen deutlichen Unterschied zeigt. In mit Essigsäure angesäuertem Wasser löst es sich mit braungrüner Farbe, während das andere eine intensiv olivengrüne Lösung gibt. Dass ich wirklich ein anderes Produkt in der Hand hatte, zeigte die Analyse verschiedener Derivate. Einer Untersuchung unterzogen wurden das Nitrat, Chlorid und Bromid.

Nitrat.

Das rohe Chlorid wird ebenso wie das Steinitzer'sche mit Silbernitrat und wenig Wasser zu einem Brei verrieben, und die noch warme Lösung des Nitrats vom Chlorsilber abgesaugt. Beim Erkalten fällt eine dicke Schichte dunkler Krystallblätter von homogenem Aussehen zu Boden. Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich. Nochmals aus schwach essig-

[1]) Z. f. anorg. Chemie, Bd. XVI, 160.

saurem Wasser umkrystallisiert und mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet, gab es folgende Analysenresultate:

0.1069 g Substanz gaben 0.0677 g $CoSO_4$
0.0993 „ „ „ 0.0639 „ „ „
0.1151 „ „ „ 29.4 cc. N (714 cc., 19.5°)

Co = 24.17, 24.1
N = 27.43

Bei einer frisch dargestellten Probe wurde ausser Co und N auch der Sauerstoffgehalt nach der anfangs beschriebenen Methode durch Titration bestimmt.

0.1040 g Substanz gaben 0.0654 g $CoSO_4$
0.1169 „ „ „ 29.6 cc. N (19.5°, 714 mm)
0.2225 „ „ „ 0.00827 g O
0.2542 „ „ „ 0.00947 „ „

Co = 23.94%
N = 27.21%
O = 3.7%, 3.72%

Das Atomverhältnis von Co : N : O = 4 : 19 : 2.28.

Chlorid.

Die halb konz. warme Lösung des Nitrats wird mit wenig Salzsäure versetzt. Nach einigen Stunden setzt sich an den Wänden des Gefässes eine dünne Schichte stäbchenförmiger Krystalle ab. Das Salz hat eine grauschwarze Farbe und ist in kaltem angesäuerten Wasser schwer löslich. Das so dargestellte Salz wurde nach genügendem Trocknen analysiert.

0.0950 g Substanz gaben 0.0689 g $CoSO_4$
0.1111 „ „ „ 0.1425 „ Ag Cl
0.1059 „ „ „ 21.6 cc. N (724 mm, 22°)
0.1029 „ „ „ 20.3 cc. N (725 mm, 22°)

Co = 27.61
N = 21.94, 21.72
Cl = 31.71

Atomverhältnis: Co : N : Cl = 4 : 13 : 7.6.

Bromid.

Dieses Derivat lieferte noch rätselhaftere Resultate. Es fällt beim Versetzen der Nitratlösung mit H Br in schönen, dunkelgrünen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus.

Drei verschiedene Proben wurden analysiert und ergaben übereinstimmende Werte:

1. Probe

0.1089 g Substanz gaben 0.0653 g Co SO_4
0.1221 „ „ „ 18.8 cc. N (709 mm, 15^0)
0.1928 „ „ „ 0.1797 g Ag Cl

Co = 22.82
N = 16.61
Br = 39.7

2. Probe

0.1033 g Substanz gaben 0.0617 g Co SO_4
0.1477 „ „ „ 22.4 cc. N (18^0, 717 mm)
0.2209 „ „ „ 0.2079 g Ag Br

Co = 22.73
N = 16.48
Br = 40.05

3. Probe

0.0957 g Substanz gaben 0.0573 g Co SO_4
0.1362 „ „ „ 0.1285 „ Ag Br

Co = 22.79
Br = 40.15

Atomverhältnis: Co : N : Br = 4 : 12 : 5.

Wenn gleich die Atomverhältnisse rationale Zahlen geben, lassen sie sich weder mit den Analysen des Nitrats, noch des Chlorids in Übereinstimmung bringen.

Darstellung des Diozotriimido-dodekammin-tetrakobalt-Chlorids.

Dieses von Rücker[1]) entdeckte Salz wurde von demselben in ganz geringer Menge aus Oxykobaltiaknitrat erhalten. Durch Verbesserung der Darstellungsmethode gelang es mir, das Salz sowohl in besserer Ausbeute als auch in fast ganz reinem Zustande zu gewinnen. Zu frisch dargestelltem Oxykobaltiaknitrat wird die sechsfache Menge Wasser hinzugesetzt, und die schmutziggraue, durch die Sauerstoffentwicklung stark schäumende Flüssigkeit nach gutem Durchschütteln in einem Kolben am Wasserbade erwärmt. Die Sauerstoffentwicklung wird immer schwächer, hört bei 25^0 fast ganz auf, um bei 40^0 wieder lebhafter zu werden. Nun wird der Kolben vom Wasserbade entfernt, der schlammige Niederschlag abfiltriert, und die Lösung bei niedriger Temperatur in kleinen Portionen in die doppelte Menge konz. Salzsäure eingetragen. Erwärmung ist bei diesem Vorgange zu verhindern, da sonst teilweise Zersetzung des Salzes eintritt. Die Abscheidung desselben kann durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes gefördert werden. Nach einigen Stunden hat sich das Salz als pechschwarzes, glänzendes Pulver an den Wänden des Gefässes abgesetzt. Die Verunreinigung mit einem rotbraunen Salze konnte ich nach dieser Darstellungsmethode nicht beobachten.

[1]) Z. f. anorg. Chemie, Bd. XXI, 111.